

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-070306

(43)Date of publication of application : 14.03.1995

---

(51)Int.Cl.

C08G 64/30

---

(21)Application number : 05-246133

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.1993

(72)Inventor : KUZE SHIGEKI

---

## (54) PRODUCTION OF POLYCARBONATE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a polycarbonate contg. only small amts. of residual catalysts and excellent in qualities, such as hydrolysis resistance, at high reaction rate and productivity.

CONSTITUTION: A polycarbonate is produced by the transesterification of a dihydroxy compd. with a carbonic diester in the presence of an active-hydrogen- contg. heterocyclic nitrogen compd. and a metal compd. as the catalysts provided the heterocyclic compd. and/or the metal compd. is premixed with the dihydroxy compd. or the diester.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-70306

(43)公開日: 平成7年(1995)3月14日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 8 G 64/30

識別記号

NPU

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求: 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-246133

(22)出願日 平成5年(1993)9月7日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 久世 茂樹

千葉県市原市青葉台2丁目6番地1

(74)代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54)【発明の名称】 ポリカーボネートの製造法

(57)【要約】

【目的】 残留触媒の量が少なく、耐加水分解性等の品質に優れたポリカーボネートを得ることができ、かつ反応速度が早くて生産性に優れるポリカーボネートの製造法を提供する。

【構成】 活性水素含有含窒素複素環化合物及び金属化合物を触媒として使用し、モノマー原料としてのジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応によってポリカーボネートを製造するにあたり、予め該ジヒドロキシ化合物又は該炭酸ジエステルと該活性水素含有含窒素複素環化合物及び／又は該金属化合物とを混合して接触させるポリカーボネートの製造法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性水素含有含窒素複素環化合物及び金属化合物を触媒として使用し、モノマー原料としてのジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応によってポリカーボネートを製造するにあたり、予め該ジヒドロキシ化合物又は該炭酸ジエステルと該活性水素含有含窒素複素環化合物及び／又は該金属化合物とを混合して接触させることを特徴とするポリカーボネートの製造法。

【請求項2】 予めジヒドロキシ化合物と金属化合物とを混合して接触させた後、混合物に炭酸ジエステル及び活性水素含有含窒素複素環化合物を添加してエステル交換反応を行う請求項1記載のポリカーボネートの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電気・電子分野、自動車分野等において好適に用いられるポリカーボネートの製造法に関する。詳しくは、本発明は、高品質のポリカーボネートを短い反応時間で生産性よく製造するポリカーボネートの製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリカーボネートは透明性、耐熱性、耐衝撃性に優れたエンジニアリングプラスチックであり、現在、広く工業分野で使用されている樹脂である。ポリカーボネートの製造法としては、ビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる界面法、あるいはビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸ジエステルとを溶融状態でエステル交換させる溶融法が知られている。

【0003】 しかし、界面法においてはその製造工程において有毒なホスゲンを用いなければならないこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウムなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、樹脂中に残留する水酸化ナトリウムなど、ポリマーの物性に悪影響を及ぼす不純物の分離が困難であることなどの問題がある。一方、溶融法は、界面法と比較して上記のような環境への悪影響もなく、また、安価にポリカーボネートを製造できるという利点を有しているものの、通常、280℃～310℃という高温下で長時間反応させるため、着色がまぬがれないという問題があった。また、塩基性触媒を用いることが多く、得られたポリカーボネートの耐加水分解性が悪いという問題点もある。

【0004】 溶融法において、着色を防止するため、特定の触媒を用いる方法（特公昭61-39972号公報、特開昭63-223036号公報等）、反応後期に酸化防止剤を添加する方法（特開昭61-151236号公報、特開昭62-158719号公報等）、反応後期に2軸ベント式混練押出機を使用する方法（特開昭6

1-62522号公報等）、横型攪拌重合槽を使用する方法（特開平2-153925号公報等）などが提案されているが、未だ完全には解決されていない。

【0005】 また、得られるポリカーボネートの耐加水分解性を改良するために、従来よりジメチル硫酸のような酸による中和することが知られており、最近ではp-トルエンスルホン酸のような酸で中和を行い、過剰の酸をエポキシ化合物を用いて中和する技術（特開平4-175368号公報等）などが知られているが、未だ完全には解決されていない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、残留触媒の量が少なく、耐加水分解性等の品質に優れたポリカーボネートを得ることができ、かつ反応速度が早くて生産性に優れたポリカーボネートの製造法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は前記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、エステル交換法によりポリカーボネートを製造する際に、触媒として活性水素含有含窒素複素環化合物及び金属化合物を用い、予め原料モノマーの一方を触媒の少なくとも一方と接触させた後に重縮合反応を行うことにより、ポリカーボネート中に残留する触媒の量を低減することができ、かつ重縮合反応が迅速に進行することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】 すなわち、本発明は、活性水素含有含窒素複素環化合物及び金属化合物を触媒として使用し、モノマー原料としてのジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応によってポリカーボネートを製造するにあたり、予め該ジヒドロキシ化合物又は該炭酸ジエステルと該活性水素含有含窒素複素環化合物及び／又は該金属化合物とを混合して接触させることを特徴とするポリカーボネートの製造法を提供するものである。

【0009】 本発明で用いられるジヒドロキシ化合物としては特に限定はなく、従来公知のものを含む種々のジヒドロキシ化合物を用いることができる。また、ジヒドロキシ化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用することもできる。

【0010】 ここで、本発明でモノマー原料として用いられるジヒドロキシ化合物としては、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジヒドロキシ化合物、これら化合物のビスエステル、ビスカーボネート類などがある。

【0011】 本発明に好適に用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、例えば、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジシクロヘキシルビフェニル、3, 3'-

ージフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル等のジヒドロキシビフェニル類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エーテル等のビス(ヒドロキシアリール)エーテル類；4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等のビス(ヒドロキシアリール)ケトン類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド等のビス(ヒドロキシアリール)スルフィド類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド等のビス(ヒドロキシアリール)スルホキシド類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン等のビス(ヒドロキシアリール)スルホン類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルメタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1'-ジフェニルメタン、1, 1'-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-1-フェニルメタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1'-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1-フェニル-1, 1'-ビス(4-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2, 2-トリフェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1'-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-ブromo-4-ヒドロキシ-5-クロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-

ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1'-ビス(2-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン、1, 1'-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン、1, 1'-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)イソブタン、1, 1'-ビス(2-tert-アミル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、4, 4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘブタン、1, 1'-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ヘブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類；1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類；1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン等のビス[(ヒドロキシアリール)メチル]ベンゼン類；レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-プロピルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-tert-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、2, 3, 4, 6-テトラフルオロレゾルシン、2, 3, 4, 6-テトラブromoレゾルシン、カテコール、ハイドロキノ、3-メチルハイドロキノ、3-エチルハイドロキノ、3-プロピルハイドロキノ、3-ブチルハイドロキノ、3-tert-ブチルハイドロキノ、3-フェニルハイドロキノ、3-クミルハイドロキノ、2, 3, 5, 6-テトラメチルハイドロキノ、2, 3, 4, 6-テトラ-tert-ブチルハイドロキノ、2, 5-ジクロロハイドロキノ、2, 3, 5, 6-テトラフルオロハイドロキノ、2, 3, 5, 6-テトラブromoハイドロキノ等の無置換又はハロゲン及びアルキル置換ジヒドロキシベンゼン類などを挙げることができる。

【0012】また、本発明で用いられる脂肪族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、例えば、ブタン-1, 4-ジオール、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール

ール、ヘキササン-1, 6-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、オクタエチレングリコール、ジプロピレングリコール、N, N-メチルジエタノールアミン、シクロヘキササン-1, 3-ジオール、シクロヘキササン-1, 4-ジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、p-キシリレングリコール、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン等が挙げられる。

【0013】さらに、本発明においては、ジヒドロキシ化合物として、2, 2', 2'', 2'''-テトラヒドロ-3, 3', 3'', 3'''-テトラメチル-1, 1'-スピロビー[1H-インデン]-6, 6'-ジオール等のスピロ化合物を用いることもできる。

【0014】また、上記ジヒドロキシ化合物の一部に代えて、ビスフェニルジカルボン酸のヒドロキシアлкylエステル、ビスシクロヘキシルジカルボン酸のヒドロキシアлкylエステル等の二価アルコールを用いてもよい。この場合、ポリエステルカーボネートが得られる。

【0015】中でも、本発明においては、芳香族ジヒドロキシ化合物が好適に用いられる。

【0016】本発明でモノマー原料として用いられる炭酸ジエステルとしては、炭酸ジアリール化合物、炭酸ジアルキル化合物、炭酸アルキルアリール化合物がある。炭酸ジアリール化合物の具体例としては、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジ-m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ビフェニル)カーボネート等が挙げられる。また、炭酸ジアルキル化合物の具体例としては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等が挙げられる。一方、炭酸アルキルアリール化合物の具体例としては、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート、シクロヘキシフェニルカーボネート等がある。これらのうち、ジフェニルカーボネート等の炭酸ジアリール化合物が好ましく用いられる。

【0017】炭酸ジエステルの使用量は、通常、ジヒドロキシ化合物1モルに対して0.9~1.50モル、好ましくは0.95~1.25モル、更に好ましくは1.02~1.20モルである。

【0018】なお、必要に応じて、炭酸ジエステルの一部に代えてジカルボン酸、ジカルボン酸エステルを用いてもよい。この場合、ポリエステルカーボネートが得られる。ジカルボン酸及びジカルボン酸エステルとしては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸ジフェニル、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジクロリド、テレフタル酸ジクロリド等の芳香族ジカルボン酸類；コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、セバシン酸ジフェニル、デカンニ

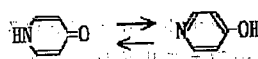
酸ジフェニル等の脂肪族ジカルボン酸類；シクロプロパンジカルボン酸、1, 2-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロブタンジカルボン酸、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、シクロプロパンジカルボン酸ジフェニル、1, 2-シクロブタンジカルボン酸ジフェニル、1, 3-シクロブタンジカルボン酸ジフェニル、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸ジフェニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジフェニル、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸ジフェニル、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジフェニル等の脂環族ジカルボン酸類を挙げることができる。ジカルボン酸及びジカルボン酸エステルの使用量は、例えば、炭酸ジエステルの5.0モル%以下、好ましくは3.0モル%以下である。

【0019】本発明においては、エステル交換触媒として、活性水素含有含窒素複素環化合物及び金属化合物の2成分系の触媒を使用する。

【0020】活性水素含有含窒素複素環化合物としては、例えば、下記式で表されるようなオール-ケト互変異性を有する化合物が特に好適に用いられる。

【0021】

【化1】



このようなオール-ケト互変異性を有する化合物の例としては、ヒドロキシ置換含窒素複素環化合物及びメルカプト置換含窒素複素環化合物等が挙げられる。

【0022】ヒドロキシ置換含窒素複素環化合物の具体例としては、2-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシキノリン、4-ヒドロキシキノリン、5-ヒドロキシキノリン、7-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシイソキノリン、3-ヒドロキシイソキノリン、6-ヒドロキシイソキノリン、8-ヒドロキシイソキノリン、2-ヒドロキシキノキサリン、5-ヒドロキシキノキサリン、6-ヒドロキシキノキサリン、4-ヒドロキシシニノリン、5-ヒドロキシシニノリン、8-ヒドロキシシニノリン、2-ヒドロキシピラジン、2-ヒドロキシピリミジン、4-ヒドロキシピリミジン、3-ヒドロキシピリダジン、4-ヒドロキシピリダジン、2-ヒドロキシトリアジン等が挙げられる。

【0023】メルカプト置換含窒素複素環化合物の具体例としては、2-メルカプトピリジン、4-メルカプトピリジン、2-メルカプトキノリン、4-メルカプトキノリン、5-メルカプトキノリン、7-メルカプトキノリン、1-メルカプトイソキノリン、3-メルカプトイソキノリン、6-メルカプトイソキノリン、8-メルカプトイソキノリン、2-メルカプトキノキサリン、5-メルカプトキノキサリン、6-メルカプトキノキサリ

ン、4-メルカプトシンノリン、5-メルカプトシンノリン、8-メルカプトシンノリン、2-メルカプトピラジン、2-メルカプトピリミジン、4-メルカプトピリミジン、3-メルカプトピリダジン、4-メルカプトピリダジン、2-メルカプトトリアジン等が挙げられる。

【0024】また、上記のようなオールケート互変異性を有するもの以外で、活性水素含有含窒素複素環化合物として好適に用いられるものとしては、例えばアミノ置換含窒素複素環化合物が挙げられる。

【0025】アミノ置換含窒素複素環化合物の具体例としては、2-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-アミノキノリン、4-アミノキノリン、5-アミノキノリン、7-アミノキノリン、1-アミノイソキノリン、3-アミノイソキノリン、6-アミノイソキノリン、8-アミノイソキノリン、2-アミノキノキサリン、5-アミノキノキサリン、6-アミノキノキサリン、4-アミノシンノリン、5-アミノシンノリン、8-アミノシンノリン、2-アミノピラジン、2-アミノピリミジン、4-アミノピリミジン、3-アミノピリダジン、4-アミノピリダジン、2-アミノトリアジン等が挙げられる。

【0026】これら化合物の含窒素複素環にはアルキル基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、メトキシ基等の置換基がついていてもよい。なお、これらの活性水素含有含窒素複素環化合物は1種のみで用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0027】活性水素含有含窒素複素環化合物の使用量は、ジヒドロキシ化合物1モルに対して $1.0^{-7}$ ~1モル、好ましくは $1.0^{-6}$ ~ $1.0^{-1}$ モルである。 $1.0^{-7}$ モル未満であると反応速度向上効果が不十分となることがあり、多すぎるとコストアップに繋がる。

【0028】金属化合物としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の単体、酸化物、水酸化物、アミド化合物、アルコラート、フェノラート、あるいは $ZnO$ 、 $PbO$ 、 $Sb_2O_3$ のような塩基性金属化合物、有機チタン化合物、可溶性マンガン化合物、 $Ca$ 、 $Mg$ 、 $Zn$ 、 $Pb$ 、 $Mn$ 、 $Cd$ 、 $Co$ の酢酸塩等が挙げられる。なかでも酢酸マンガン、酢酸マグネシウム等が好適に用いられる。

【0029】これらの金属化合物は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0030】金属化合物の使用量は、ジヒドロキシ化合物1モルに対して、通常、 $1.0^{-8}$ ~ $1.0^{-2}$ モル、好ましくは $1.0^{-7}$ ~ $1.0^{-3}$ モルの範囲である。 $1.0^{-8}$ モル未満であると反応速度向上効果が不十分となることがあり、多すぎるとコストアップに繋がる。

【0031】上記2種の触媒成分の使用割合は、活性水素含有含窒素複素環化合物/金属化合物(モル比)が $1.0^4$ ~ $1.0^{-3}$ 、好ましくは $1.0^3$ ~ $1.0^{-1}$ とすることが望ましい。

【0032】本発明においては、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応に先立ち、前処理工程として、予め、一方のモノマー原料、すなわち上記ジヒドロキシ化合物又は上記炭酸ジエステルを、触媒成分の少なくとも一方、すなわち上記活性水素含有含窒素複素環化合物及び/又は上記金属化合物と混合して接触させる。特に、ジヒドロキシ化合物と金属化合物とを接触させることが好ましい。

【0033】接触させる時間は特に制限はないが、通常、10分~3時間で十分であり、好ましくは15分~1時間である。接触時間が10分未満では、エステル交換反応における反応速度向上の効果が不十分となることがあり、一方、接触時間が長すぎると結果的にポリカーボネート製造の全工程に要する時間が長くなり、生産性に支障をきたすこととなる。

【0034】接触させる際の温度は、通常、 $100^{\circ}C$ ~ $250^{\circ}C$ とすることが好ましく、更に好ましくは $100^{\circ}C$ ~ $180^{\circ}C$ である。 $100^{\circ}C$ 未満ではエステル交換反応における反応速度向上の効果が不十分となることがあり、 $250^{\circ}C$ を超えると、接触に用いたモノマー成分、すなわちジヒドロキシ化合物又は炭酸ジエステルの分解が起こることがある。

【0035】なお、この接触は、上記モノマー原料の一方と上記触媒成分の少なくとも一方との混合物を、窒素等の不活性雰囲気下、攪拌して行うことが好ましい。

【0036】次いで、通常この前処理工程を終えた混合物に、残りの触媒及びモノマー原料を添加してエステル交換反応を行う。例えば、上記前処理工程においてジヒドロキシ化合物と金属化合物とを接触させた場合、接触終了後、このジヒドロキシ化合物と金属化合物との混合物に炭酸ジエステル及び活性水素含有含窒素複素環化合物を添加し、エステル交換反応を行う。

【0037】エステル交換反応の反応温度は、特に限定されないが、通常、 $100^{\circ}C$ ~ $330^{\circ}C$ の範囲であり、好ましくは $160^{\circ}C$ ~ $300^{\circ}C$ 、より好ましくは、反応の進行に合せて次第に $180^{\circ}C$ 程度から $300^{\circ}C$ 程度に温度を上げていく方法が望ましい。このエステル交換反応は温度が $100^{\circ}C$ 未満では反応の進行が遅く、 $330^{\circ}C$ を超えるとポリカーボネートの熱劣化が起こることがあり、好ましくない。

【0038】エステル交換反応時の圧力は、使用するモノマーの蒸気圧に応じて反応温度に応じて設定される。これは、反応が効率よく行われるように設定されればよく、限定されるものではない。通常、反応初期においては、 $1\sim 5.0\text{ atm}$  ( $760\sim 38000\text{ torr}$ )までの大気圧ないし加圧状態にしておき、反応後期においては減圧状態、好ましくは最終的には $0.01\sim 100\text{ torr}$ に減圧し、エステル交換反応により炭酸ジエステルから生じるアルコール類やフェノール類を留去することが望ましい。

【0039】また、エステル交換反応の反応時間は、目標とする分子量のポリカーボネートが得られるまで行えばよく、通常、0.2~10時間程度である。

【0040】エステル交換反応は窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、また、必要に応じて、分岐剤、末端停止剤、酸化防止剤等を添加したり、不活性溶剤を使用してもよい。

【0041】本発明において使用することのできる分岐剤としては、1分子中に3個以上の官能基を有する多官能性化合物が用いられ、このような多官能性化合物としては、例えば、フロログルシン、ピロガロール、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 1-トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-3-ヘプテン、1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス[4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル]プロパン、2, 4-ビス[ $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]フェノール、2, 6-ビス(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジエチルベンゼン、ヘキサキス[4-( $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル)フェニル]- $\alpha$ -テレフタル酸エステル、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、テトラキス[4-( $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル)フェノキシ]メタン、1, 4-ビス[(4', 4"-ジヒドロキシトリフェニル)メチル]ベンゼン、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、シアヌル酸塩化物、3, 3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2, 3-ジヒドロインドール、3, 3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール、5-クロロイサチン、5, 7-ジクロロイサチン、5-ブロモイサチンフロログリシド等が上げられる。

【0042】本発明において使用することのできる末端停止剤としては、*o*-*n*-ブチルフェノール、*m*-*n*-ブチルフェノール、*p*-*n*-ブチルフェノール、*o*-イソブチルフェノール、*m*-イソブチルフェノール、*p*-

イソブチルフェノール、*o*-*t*-ブチルフェノール、*m*-*t*-ブチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*o*-*n*-ペンチルフェノール、*m*-*n*-ペンチルフェノール、*p*-*n*-ペンチルフェノール、*o*-*n*-ヘキシルフェノール、*m*-*n*-ヘキシルフェノール、*p*-*n*-ヘキシルフェノール、*o*-シクロヘキシルフェノール、*m*-シクロヘキシルフェノール、*p*-シクロヘキシルフェノール、*o*-フェニルフェノール、*m*-フェニルフェノール、*p*-フェニルフェノール、*o*-*n*-ノニルフェノール、*m*-*n*-ノニルフェノール、*p*-*n*-ノニルフェノール、*o*-クミルフェノール、*m*-クミルフェノール、*p*-クミルフェノール、*o*-ナフチルフェノール、*m*-ナフチルフェノール、*p*-ナフチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノール、3, 5-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 5-ジクミルフェノール、3, 5-ジクミルフェノール、1-ベンジル-4-(ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ジベンジル-4-(4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、並びに2, 2, 4-トリメチル-4-(4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2, 4, 4-トリメチル-4-(4-ヒドロキシフェニル)クロマン等のクロマン誘導体等の1価フェノールが挙げられる。

【0043】このような1価フェノール類のうち、本発明では特に限定されないが、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノール、*p*-フェニルフェノール等が好ましい。

【0044】又、場合によって用いられる他の末端停止剤としては、特定の炭酸ジエステル化合物がある。このような末端停止剤としての特定の炭酸ジエステル化合物の具体例としては、カルボブドキシフェニルフェニルカーボネート、メチルフェニルブチルフェニルカーボネート、エチルフェニルブチルフェニルカーボネート、ジブチルジフェニルカーボネート、ピフェニルフェニルカーボネート、クミルフェニルカーボネート、ナフチルフェニルカーボネート、ジナフチルフェニルカーボネート、カルボプロボキシフェニルフェニルカーボネート、カルボヘプトキシフェニルフェニルカーボネート、カルボメトキシ-*t*-ブチルフェニルフェニルカーボネート、カルボプロボキシフェニルメチルフェニルカーボネート、クロマニルフェニルカーボネート、ジクロマニルカーボネート等が挙げられる。またC7-30-アルキルカルボニルオキシベンゼン、C7-30-脂肪族アルコール、フェニル(C1-12-アルコキシ)ベンゾエート、フェニルジ(C1-12-アルコキシ)ベンゾエート、フェニルトリ(C1-12-アルコキシ)スルホネート等が挙げられる。

【0045】末端停止剤の使用量は、ジヒドロキシ化合物1モルに対して0.05モル%~10モル%とするこ

とが好ましい。勿論、末端停止剤の使用量は、目的とするポリカーボネートの分子量等に応じて変更可能であるが、通常は上記範囲の量で用いることにより、得られるポリカーボネートの水酸基末端が十分に封止されるため、耐熱性及び耐水性に十分優れたポリカーボネートが得られ、好ましい。

【0046】上記の末端停止剤としての1価フェノールや炭酸ジエステル化合物は、上記前処理工程に用いる混合物に、あるいは前処理工程後のエステル交換反応の反応系に、全量添加しておいてもよく、また、予め前処理工程に用いる混合物やエステル交換反応の反応系に一部添加しておき、エステル交換反応の進行に伴って残部を添加してもよい。更に場合によっては、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応がある程度進行した後に、反応系に全量添加してもよい。

【0047】本発明において使用することのできる酸化防止剤としては、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリスフェニルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイト、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリアリールホスファイト等のリン系酸化防止剤が好適に用いられる。

【0048】本発明において使用することのできる不活性溶媒としては、ジフェニルエーテル、ハロゲン化ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン、ベンゾフェノン、ポリフェニルエーテル、ジクロロベンゼン、メチルナフタレン等の芳香族化合物、二酸化炭素、一酸化二窒素、窒素などのガス、クロロフルオロ炭化水素、エタン、プロパン等のアルカン、シクロヘキサン、トリシクロ（5，2，10）ーデカン、シクロオクタン、シクロ

ドデカン等のシクロアルカン、エチレン、プロペンのようなアルケン又は六フッ化イオウ等、各種のものが挙げられる。

【0049】また、本発明によって得られるポリカーボネートには、その他に、可塑剤、顔料、潤滑剤、離型剤、安定剤、無機充填剤などのような周知の添加剤を配合して使用することができる。

【0050】また本発明によって得られるポリカーボネートは、ポリオレフィン、ポリスチレン等の他のポリマーとブレンドすることが可能であり、特にOH基、COOH基、NH<sub>2</sub>基などを末端に有するポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、末端変性ポリシロキサン化合物、変性ポリプロピレン、変性ポリスチレン等を併用すると効果的である。

【0051】

【実施例】以下、本発明の実施例及びその比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0052】実施例1～4、比較例1

アンプル管に表1に記載の○印を付した化合物を添加し、スターラチップを入れ、窒素環境下で封管した。このアンプル管を150℃に保ったオイルバスに入れ、30分間撹拌した（前処理工程）。次いで、エステル交換反応を行うため、残りの○印を付した化合物を添加し、窒素環境下で封管し、150℃で1時間反応させた（エステル交換反応）。反応終了後、生成したフェノールをガスクロマトグラフィーで定量し、反応率を求めた。結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

	前処理				エステル交換反応				反応率 (%)
	BPA	DPC	2-HyPy	Mn(OAc) <sub>2</sub>	BPA	DPC	2-HyPy	Mn(OAc) <sub>2</sub>	
実施例1	○	—	○	○	—	○	—	—	100
実施例2	—	○	○	○	○	—	—	—	91
実施例3	○	—	—	○	—	○	○	—	100
実施例4	—	○	—	○	○	—	○	—	90
比較例1	—	—	—	—	○	○	○	○	88

BPA：ビスフェノールA、添加量＝0.3g（0.0013モル）

DPC：ジフェニルカーボネート、添加量＝0.56g（0.0026モル）

2-HyPy：2-ヒドロキシピリジン、添加量＝2×10<sup>-2</sup>モル／モルBPA

Mn(OAc)<sub>2</sub>：酢酸マンガン、添加量＝2×10<sup>-4</sup>モル／モルBPA

【0054】実施例5

酢酸マンガンの代わりに酢酸マグネシウムを同じ割合で用いた以外は実施例3と同様の操作を行った。反応率は85%であった。

【0055】比較例2

ジフェニルカーボネートと酢酸マグネシウムとを互いに接触させる前処理工程を行わず、直接エステル交換反応を行った以外は実施例5と同様の操作を行った。反応率は42%であった。

【0056】実施例6及び7、比較例3及び4



前処理工程：内容積1.4リットルの攪拌機付きNi鋼製オートクレーブに、ビスフェノールA 228g (1.000モル)、酢酸マンガン0.0245g (0.0001モル)を仕込み、窒素置換を5回行い、180℃で30分間攪拌した（前処理工程）。

【0057】エステル交換反応：次いで、ジフェニルカーボネート225g (1.05モル)、及び表2に示す化合物0.001モルを加え、温度を240℃とし、1時間かけて1mmHgまで真空度を上げた。次いで、温度を270℃、真空度を1mmHgにし、1時間反応させた。最後にオートクレーブ内に、粘稠で透明な縮合物が残った。

【0058】得られた縮合物を塩化メチレンに溶解し、粘度平均分子量を測定した。また、得られた粘稠で透明な縮合物を粉碎し、270℃でプレス成形してシートとし、耐加水分解性を測定した。結果を表2に示す。

【0059】比較例5

ビスフェノールAと酢酸マンガンを接触させる前処理をせず、全てのモノマー成分及び触媒を同時に加えてエステル交換反応を行った以外は実施例6と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

【0060】

【表2】

	添加物	Mv <sup>1)</sup>	耐加水分解性 <sup>2)</sup>
実施例6	2-ヒドロキシピリジン	24400	透明
実施例7	4-ヒドロキシピリジン	24300	透明
比較例3	ピリジン	12400	— <sup>3)</sup>
比較例4	2-メトキシピリジン	13200	— <sup>3)</sup>
比較例5 <sup>4)</sup>	2-ヒドロキシピリジン	19800	透明

1) 20℃、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中での $[\eta]$ を測定し、 $[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} Mv^{0.83}$ より算出した。

2) シート（厚さ3mm）を121℃のステームに48時間暴露させた後の状態を目視で判断した。

3) 比較例3及び4で得られた縮合物については、分子量が低く、反応促進の効果がなかったことが明らかであったので、耐加水分解性の評価は行わなかった。

4) 前処理工程なし

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、エステル交換法によりポリカーボネートを製造する際に、エステル交換触媒の添加量を低減させても反応を速やかに進めることができ、耐加水分解性等の品質に優れたポリカーボネートを生産性よく製造することが可能となった。